

УДК 661.333.1

А. И. Сумич, аспирант (БГТУ);
Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
А. Д. Алексеев, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
С. В. Чумак, студент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ

Разработан способ получения сесквикарбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ путем поли-термической кристаллизации из насыщенного при 100°C раствора, содержащего NaCl , Na_2CO_3 и NaHCO_3 при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = 2 : 1$. Показано, что продукт кристаллизации представляет собой крупные кристаллы пластинчатой формы длиной до 2 мм. Предложена функциональная схема получения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, предусматривающая рецикл маточного раствора, смешанного с промывными водами, который позволяет повысить выход продукта с 54,7 до 74,3%.

Way of producing of sodium sesquicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) by polythermal crystallization from the saturated solution at 100°C which contains NaCl , Na_2CO_3 and NaHCO_3 at the molar ratio $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = 2 : 1$ is developed. It is shown that the product of the crystallization represents large crystals of lamellar shape with the length up to 2 mm. Functional scheme of production of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based on recycling of mother liquor and mixing with washing water is developed. It allows increasing the product yield from 54,7 to 74,3%.

Введение. Сесквикарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – смешанная соль угольной кислоты. Согласно [1, 2], данное соединение используется в составах экологически безопасных бесфосфатных моющих средств, в производстве косметических средств, что связано с наличием положительного дерматологического эффекта и дезинфицирующих свойств. Сесквикарбонат натрия применяют для десульфизации кислотных газов промышленных предприятий, обработки промышленных и городских сточных вод, регулирования pH воды плавательных бассейнов. Крупные месторождения сесквикарбоната натрия сконцентрированы, главным образом, в США и России в виде минерала троны. Однако выделение из него $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трудоемко и энергозатратно, поэтому интерес представляет получение синтетического сесквикарбоната натрия. Известны способы получения сесквикарбоната натрия, основанные на смешении порошкообразного карбоната натрия и водной суспензии гидрокарбоната натрия [3]. Недостатком данных методов является наличие в продуктах синтеза, помимо сесквикарбоната натрия, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaHCO_3 и, следовательно, низкое содержание основного вещества. В то же время отмечено [4], что политермической кристаллизацией из насыщенного раствора возможно получение продукта с содержанием 96–98 мас. % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако сведения о способах получения данного соединения, представляющего интерес для ряда технических целей, и в первую очередь для производства товаров бытовой химии, крайне ограничены.

Целью работы явилось исследование условий кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и

разработка способа его получения в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Основная часть. Сесквикарбонат натрия получали следующим образом. К горячей воде медленно при постоянном перемешивании добавляли карбонат, гидрокарбонат и хлорид натрия. Полученную суспензию нагревали до 100°C и выдерживали при постоянном перемешивании до полного растворения солей, после чего медленно в течение 30 ч раствор охлаждали до 35°C . При этом происходило выпадение игольчатых кристаллов сесквикарбоната натрия. Полученный продукт отфильтровывали на вакуум-фильтре и промывали 15%-ным раствором сесквикарбоната натрия или спиртом до отрицательной реакции на Cl^- -ионы. Осадок сушили при комнатной температуре. Маточный раствор анализировали на содержание хлорид-, карбонат- и гидрокарбонат-ионов и добавлением NaCl , Na_2CO_3 и NaHCO_3 донасыщали до их заданного содержания. После этого проводили второй цикл кристаллизации с соблюдением условий, аналогичных при первом цикле кристаллизации.

Содержание Cl^- -ионов определяли меркурометрическим методом, HCO_3^- и CO_3^{2-} – титрованием кислотой [5]. Фазовый состав устанавливали посредством рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3», морфологию и размер частиц – с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6510LV (Япония). Термический анализ синтезированных продуктов осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler TOLEDOSTAR. Термографирование проводили при атмосферном давлении на воздухе в керамическом тигле при скорости нагрева 5 град/мин.

Таблица 1

Растворимость солей натрия

Растворимость, мас. %	$t, ^\circ\text{C}$							
	30	40	50	60	70	80	90	100
Na_2CO_3	30,2	32,8	32,2	31,6	31,3	31,1	31,0	31,9
NaCl	26,5	26,7	26,8	27,0	27,3	27,5	27,8	28,1
NaHCO_3	10,0	11,3	12,7	14,1	15,5	16,8	18,2	19,6
$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2^*$	17,5	19,3	21,1	22,9	24,6	26,4	27,9	29,4

* Растворимость сесквикарбоната натрия в пересчете на безводную соль $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$.

Таблица 2

Состав маточного раствора

Раствор	Содержание компонентов, мас. %			
	Na_2CO_3	NaHCO_3	NaCl	H_2O
Исходный насыщенный раствор	10,7	4,2	14,2	70,9
– после первого цикла кристаллизации	8,4	1,3	15,3	75,0
– после второго цикла кристаллизации	8,3	1,2	15,0	75,5

В табл. 1 приведена растворимость [6] исходных солей, используемых для получения насыщенного раствора и кристаллизации сесквикарбоната натрия, из которой следует, что с увеличением температуры растворимость NaHCO_3 возрастает, в то время как растворимость Na_2CO_3 и NaCl изменяется незначительно. Растворимость сесквикарбоната натрия в пересчете на безводную соль при 30°C превышает растворимость NaHCO_3 , но ниже растворимости Na_2CO_3 . Однако с повышением температуры до 100°C растворимость $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ приближается к растворимости карбоната натрия. Исходя из табл. 1 и данных, приведенных в [4], рассчитан состав насыщенного при 100°C раствора, который содержал 10,7, 4,2, 14,2 мас. % Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl соответственно. Молярное соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3$ в насыщенном растворе соответствует 2 : 1 и превышает стехиометрическое соотношение данных солей в составе сесквикарбоната натрия. Наличие избыточного содержания карбоната натрия так же, как и хлорида натрия, в насыщенном растворе связано с высаливающим действием, которое они могут оказывать вследствие незначительного изменения их растворимости при понижении температуры от 100 до 35°C (табл. 1).

Образование зародышей сесквикарбоната натрия и их рост оказывается возможным в результате возникновения пересыщения при охлаждении раствора, поскольку растворимость данной соли при понижении температуры изменяется практически в 2 раза. Низкая скорость охлаждения насыщенного раствора позволяет приблизить процесс кристаллизации к равновесным условиям и, следовательно, обеспечить более высокий выход продукта. Как показали расчеты, выход сесквикарбоната натрия при его

кристаллизации из насыщенного раствора составляет 54,7% по гидрокарбонату натрия.

Состав маточного раствора после первого цикла кристаллизации и отделения кристаллов сесквикарбоната натрия представлен в табл. 2, из которой следует, что содержание хлорида натрия и H_2O несколько увеличивается, что можно объяснить изменением массы раствора в результате кристаллизации кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и образования осадка.

После донасыщения при 100°C маточного раствора карбонатом, гидрокарбонатом и хлоридом натрия до заданной концентрации солей натрия (табл. 2) раствор охлаждали таким же способом, как и в первом цикле. Состав маточного раствора после второго цикла кристаллизации приведен в табл. 2, из которой следует, что содержание солей натрия находится на том же уровне, что и после первого цикла кристаллизации. Расчеты показывают, что возврат маточного раствора в процесс позволяет сократить расход карбоната и гидрокарбоната натрия на приготовление насыщенного раствора и повысить выход продукта до 74,3%.

Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 1), твердая фаза, полученная как в первом, так и во втором цикле, содержит сесквикарбонат натрия, для которого характерно наличие на рентгенограмме интенсивных пиков, отвечающих межплоскостным расстояниям $d = 4,818; 3,26; 3,071; 2,642; 2,506; 2,440; 2,021; 1,954; 1,394 \text{ \AA}$. Вследствие неполной отмывки продукта от маточного раствора, возможно присутствие NaCl и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, о чем свидетельствует наличие малоинтенсивных рефлексов, отвечающих межплоскостным расстояниям соответствующих фаз, хотя аналитически хлорид-ионы в твердой фазе не обнаруживаются.

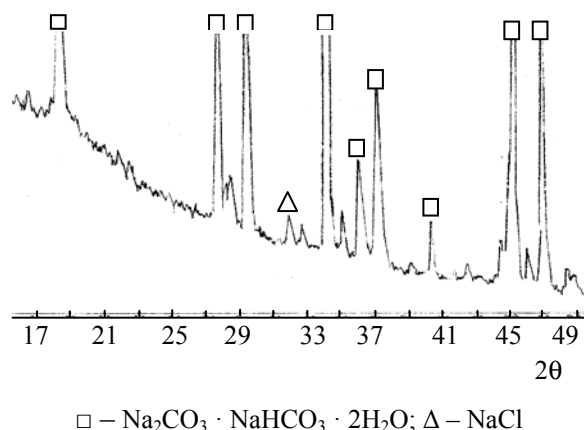


Рис. 1. Рентгенограмма продукта кристаллизации

Согласно электронно-микроскопическому анализу (рис. 2), сесквикарбонат натрия представляет собой крупные кристаллы пластинчатой формы длиной до 2 мм, на поверхности которых расположены мельчайшие частички, вероятнее всего, хлорида натрия. С помощью электронно-зондового микроанализа было установлено, что содержание NaCl не превышает 1,5 мас. %.



Рис. 2. Микрофотография продукта кристаллизации

Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) приведены на рис. 3. На кривой ДСК отмечено наличие глубокого эндотермического эффекта в области температур 75–150°C, в которой потеря массы образца составляет 29,4 мас. %. Согласно расчетам, потеря массы сесквикарбоната натрия при его нагревании равна 29,6 мас. %: из них 15,9 мас. % приходится на удаление кристаллогидратной воды, 13,7 мас. % – на разложение гидрокарбоната натрия, сопровождающееся удалением 4,0 мас. % химически связанной воды из структуры гидрокарбоната натрия и 9,7 мас. % CO_2 . Следовательно, продуктом нагревания сесквикарбоната натрия свыше 150°C является Na_2CO_3 .

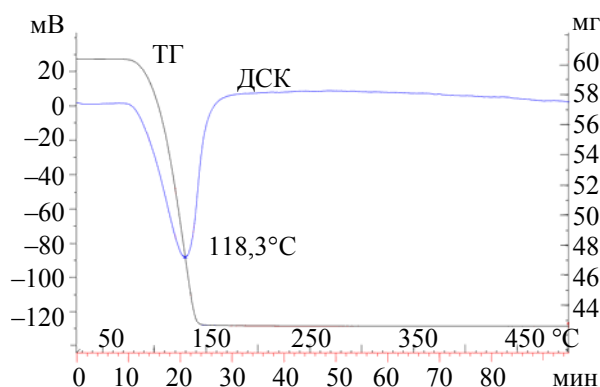


Рис. 3. Кривые динамической термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) продукта кристаллизации

На основании полученных экспериментальных данных произведен расчет материального баланса получения 1 т сесквикарбоната натрия по первому и второму циклу кристаллизации, результаты которого представлены в табл. 3.

Таблица 3

Материальный баланс получения сесквикарбоната натрия

Статьи прихода	Первый цикл, кг	Второй цикл, кг	Статьи расхода	Первый цикл, кг	Второй цикл, кг
1. Na_2CO_3	1 750	490	1. Сесквикарбонат натрия	1 000	1 000
2. NaHCO_3	680	484	2. Маточный раствор	15 100	15 140
3. NaCl	2 310	20	В том числе:		
4. H_2O	11 500	146	– Na_2CO_3	1 260	1 257
5. Маточный раствор	–	15 100	– NaHCO_3	196	182
В том числе:			– NaCl	2 290	2 271
– Na_2CO_3	–	1 260	– H_2O	11 354	11 430
– NaHCO_3	–	196	3. Потери маточного раствора при промывке	140	100
– NaCl	–	2 290			
– H_2O	–	11 354			
Итого	16 240	16 240	Итого	16 240	16 240

Примечание. Представлен расчет материального баланса без учета отмывки продукта.

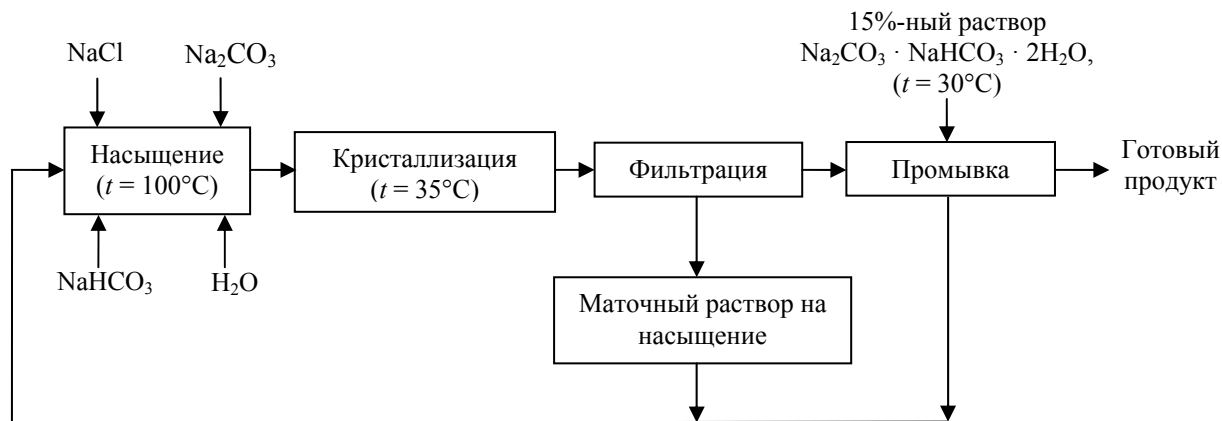


Рис. 4. Функциональная схема получения сесквикарбоната натрия

Как видно из приведенных данных, осуществление рецикла маточного раствора позволяет сократить расход Na_2CO_3 с 1750 до 490 кг/т $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 – с 680 до 484 кг/т $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Введение в цикл дополнительно 20 кг хлорида натрия и 146 кг H_2O обусловлено потерей данных компонентов при промывке готового продукта, а также расходом в системе воды на образование $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 4 предложена функциональная схема получения сесквикарбоната натрия с рециклом маточного раствора, включающая насыщение раствора при 100°C карбонатом, гидрокарбонатом и хлоридом натрия, политермическую кристаллизацию при постепенном снижении температуры до 35°C, фильтрацию и промывку готового продукта. Отмывка осадка осуществляется насыщенным при 30°C раствором сесквикарбоната натрия. Образующиеся промывные воды смешиваются с маточным раствором и поступают на донасыщение исходными сырьевыми компонентами.

Заключение. Разработан способ получения сесквикарбоната натрия с рециклом маточного раствора, что позволило увеличить выход продукта с 54,7 до 74,3%. Показано, что осуществление процесса кристаллизации в политермическом режиме и медленное охлаждение насыщенного раствора обуславливает образование крупнокристаллического осадка сесквикарбоната натрия, частицы которого имеют пластинчатую форму и длину до 2 мм.

Литература

1. Энергоэкономная технология получения высококачественного кристаллизационного сесквикарбоната натрия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://niochim.kharkov.ua/ru/innovations.html#2>. – Дата доступа: 17.08.2010.
2. Порошок на троне [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ecostar.com.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=54:2010-07-05-21-47-38&catid=30:the_community&Itemid=2. – Дата доступа: 17.08.2010.
3. Method of producing non-phosphate detergents based on powdered sodium sesquicarbonate: EP 1690923 Ukraine, C 11 D 3/10, C 11 D 11/04 / O. Kachur, W. Lemeshko; BRANDPAT Kancelaria Patentowa; заявл. 15.02.2005; опубл. 16.08.2006 // Bulletin 2006/33 / European Patent Office. – 2006. – № 12/82.
4. Torgeson, D. R. Heats of formation and decomposition of trona / D. R. Torgeson // J. of Industrial and Engineering Chemistry. – 1948. – Vol. 40, № 6. – P. 1152–1153.
5. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ / Г. Шарло. – М.: Химия, 1966. – 976 с.
6. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем: в 3 т. / сост.: А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Эзрохи, Е. И. Ляховская. – Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1961. – Т. 3. – 950 с.

Поступила 11.03.2012